

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 09192487  
PUBLICATION DATE : 29-07-97

APPLICATION DATE : 08-11-96  
APPLICATION NUMBER : 08296578

APPLICANT : TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC;

INVENTOR : MATSUOKA YORIKO;

INT.CL. : B01J 23/58 B01D 53/86 B01D 53/94 B01J 21/06 B01J 23/63 B01J 23/66 B01J 32/00

TITLE : CATALYST CARRIER AND CATALYST FOR PURIFICATION OF EXHAUST GAS

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent poisoning by sulfur while maintaining NOX removing performance and to prevent the sintering and solid phase reaction of a catalytic noble metal and an NOX occluding material by carrying them on a catalyst carrier consisting of alumina particles and zirconia layers coating the surfaces of the particles.

SOLUTION: A catalytic noble metal and an NOX occluding material selected from among alkali metals, alkaline earth metals and rare earth elements are carried on a catalyst carrier consisting of alumina particles and zirconia layers coating the surfaces of the particles to obtain the objective catalyst for removal of NOX, CO and hydrocarbons in exhaust gas in an atmosphere containing oxygen in excess. The catalyst carrier is produced by carrying zirconium on alumina by precipitation, impregnation or spraying and then firing it at  $\geq 700^{\circ}\text{C}$  in an oxidizing atmosphere. Zirconium may be carried on alumina by a sol-gel method using an alkoxide.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

2011

[illegible]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-192487

(43) 公開日 平成9年(1997)7月29日

| (51) Int.Cl. <sup>8</sup> | 識別記号  | 庁内整理番号 | F I           | 技術表示箇所  |
|---------------------------|-------|--------|---------------|---------|
| B 0 1 J 23/58             |       |        | B 0 1 J 23/58 | A       |
| B 0 1 D 53/86             | Z A B |        | 21/06         | A       |
| 53/94                     |       |        | 23/66         | A       |
| B 0 1 J 21/06             |       |        | 32/00         |         |
| 23/63                     |       |        | B 0 1 D 53/36 | Z A B C |

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-296578

(22) 出願日 平成8年(1996)11月8日

(31) 優先権主張番号 特願平7-298483

(32) 優先日 平7(1995)11月16日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1

(72) 発明者 田中 寿幸

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 ▲高▼橋 直樹

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 松岡 世里子

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74) 代理人 弁理士 大川 宏

(54) 【発明の名称】 触媒担体及び排ガス浄化用触媒

(57) 【要約】

【課題】  $\text{NO}_x$  の浄化性能を高く維持しつつ硫黄被毒を防止するとともに、高温下における触媒貴金属及び  $\text{NO}_x$  吸蔵材のシンタリング及び固相反応を防止する。

【解決手段】 アルミナ粒子と、アルミナ粒子表面を被覆するジルコニア層とから触媒担体を構成し、この触媒担体に  $\text{NO}_x$  吸蔵材と触媒貴金属を担持する。ジルコニア層により  $\text{NO}_x$  吸蔵材とアルミナとの間の固相反応が抑制され、かつ比表面積の低下が抑制される。

図面代用写真



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 排ガス浄化用触媒に用いられる触媒担体であって、アルミナ粒子と、該アルミナ粒子表面を被覆するジルコニア層とからなることを特徴とする触媒担体。

【請求項2】 排ガス浄化用触媒に用いられる触媒担体であって、(1)沈殿担持法、含浸担持法及び噴霧担持法の少なくとも一方法にてアルミナ上にジルコニウムを担持後700℃以上で酸化性雰囲気中にて焼成する方法、(2)噴霧担持法にてアルミナ上にジルコニウムを担持する際の焼成温度を700℃以上とする方法、

(3)アルコキシドを用いたゾルゲル法にてアルミナ上にジルコニウムを担持する方法、から選ばれる方法により調製されてなることを特徴とする触媒担体。

【請求項3】 酸素過剰の雰囲気下で排ガス中の窒素酸化物( $\text{NO}_x$ )、一酸化炭素( $\text{CO}$ )及び炭化水素( $\text{HC}$ )を浄化する排ガス浄化用触媒であって、アルミナ粒子と、該アルミナ粒子表面を被覆するジルコニア層とからなる触媒担体に、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類元素から選ばれる $\text{NO}_x$ 吸蔵材と触媒貴金属とを担持してなることを特徴とする排ガス浄化用触媒。

【請求項4】 酸素過剰の雰囲気下で排ガス中の窒素酸化物( $\text{NO}_x$ )、一酸化炭素( $\text{CO}$ )及び炭化水素( $\text{HC}$ )を浄化する排ガス浄化用触媒であって、(1)沈殿担持法、含浸担持法及び噴霧担持法の少なくとも一方法にてアルミナ上にジルコニウムを担持後700℃以上で酸化性雰囲気中にて焼成する方法、(2)噴霧担持法にてアルミナ上にジルコニウムを担持する際の焼成温度を700℃以上とする方法、(3)アルコキシドを用いたゾルゲル法にてアルミナ上にジルコニウムを担持する方法、から選ばれる方法により調製されてなる触媒担体に、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類元素から選ばれる $\text{NO}_x$ 吸蔵材と触媒貴金属とを担持してなることを特徴とする排ガス浄化用触媒。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は自動車エンジンなどから排出される排ガスを浄化する排ガス浄化用触媒と、その触媒に用いられる担体に関し、詳しくは、排ガス中に含まれる一酸化炭素( $\text{CO}$ )や炭化水素( $\text{HC}$ )を酸化するのに必要な量より過剰な酸素が含まれている排ガス中の、窒素酸化物( $\text{NO}_x$ )を効率よく浄化できる排ガス浄化用触媒及びそれに用いられる触媒担体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来より、自動車の排ガス浄化用触媒として、 $\text{CO}$ 及び $\text{HC}$ の酸化と $\text{NO}_x$ の還元とを同時に行って排ガスを浄化する三元触媒が用いられている。このような触媒としては、例えばコーゼライトなどの耐熱性担体に $\gamma$ -アルミナからなる担持層を形成し、その担

持層にPt, Pd, Rhなどの貴金属触媒を担持させたものが広く知られている。

【0003】ところで、このような排ガス浄化用触媒の浄化性能は、エンジンの空燃比( $A/F$ )によって大きく異なる。すなわち、空燃比の大きい、つまり燃料濃度が希薄なリーン側では排ガス中の酸素量が多くなり、 $\text{CO}$ や $\text{HC}$ を浄化する酸化反応が活発である反面 $\text{NO}_x$ を浄化する還元反応が不活発になる。逆に空燃比の小さい、つまり燃料濃度が濃いリッチ側では排ガス中の酸素量が少なくなり、酸化反応は不活発となるが還元反応は活発になる。

【0004】一方、自動車の走行において、市街地走行の場合には加速・減速が頻繁に行われ、空燃比はストイキ(理論空燃比)近傍からリッチ状態までの範囲内で頻繁に変化する。このような走行における低燃費化の要請に応えるには、なるべく酸素過剰の混合気を供給するリバーン制御が必要となる。リバーン制御によれば、燃料の使用量が低減され二酸化炭素の発生が抑制されるので、地球環境保護の観点から好ましい。

【0005】しかしリーンバーンエンジンからの排ガス中には酸素量が多く、このような条件で通常の三元触媒を用いると $\text{NO}_x$ を浄化する還元反応が不活発である。したがってリーンバーンエンジンからの酸素量の多い排ガス中の $\text{NO}_x$ を十分に浄化できる触媒の開発が望まれている。そこでリーンバーンにおいて、常時は酸素過剰のリーン条件で燃焼させ、一時的にストイキ〜リッチ条件とすることにより排ガスを還元雰囲気として、 $\text{NO}_x$ を還元浄化するシステムが開発された。そしてこのシステムに最適な、リーン雰囲気中で $\text{NO}_x$ を吸蔵し、ストイキ〜リッチ雰囲気中で吸蔵された $\text{NO}_x$ を放出する $\text{NO}_x$ 吸蔵材を用いた吸蔵還元型の排ガス浄化用触媒が開発されている。

【0006】例えば特開平5-317652号公報には、アルカリ土類金属とPtをアルミナなどの多孔質担体に担持した触媒が提案されている。この触媒によれば、リーン時に $\text{NO}_x$ がアルカリ土類金属に吸着され、それがストイキ〜リッチ時に $\text{HC}$ や $\text{CO}$ の還元性ガスと反応して浄化されるため、リーン側においても $\text{NO}_x$ の浄化性能に優れている。このような $\text{NO}_x$ 吸蔵材としては、他にアルカリ金属、希土類元素などが知られている。

【0007】ところが排ガス中には、燃料中に含まれる硫黄( $\text{S}$ )が燃焼して生成した $\text{SO}_2$ が含まれ、それが酸素過剰雰囲気中で触媒金属によりさらに酸化されて $\text{SO}_3$ となる。そしてそれがやはり排ガス中に含まれる水蒸気により容易に硫酸となり、これらが $\text{NO}_x$ 吸蔵材と反応して亜硫酸塩や硫酸塩が生成し、 $\text{NO}_x$ 吸蔵材が被毒劣化することが明らかとなった。つまり、このように $\text{NO}_x$ 吸蔵材が亜硫酸塩や硫酸塩となると、もはや $\text{NO}_x$ を吸着することができなくなり、その結果耐久試験後

の $\text{NO}_x$ の浄化性能が低下するという不具合があった。この現象は「硫黄被毒」と称されている。

【0008】そして従来の排ガス浄化用触媒では、吸着作用に優れた活性アルミナを担体として使用しているが、活性アルミナ担体は $\text{SO}_x$ をも吸着し易いという性質があることから、上記硫黄被毒が促進されるという現象もあった。つまり $\text{SO}_x$ がアルミナに吸着されると、アルミナは酸性側となって $\text{NO}_x$ と反発し合い、 $\text{NO}_x$ 吸蔵材への $\text{NO}_x$ の吸蔵が阻害される。さらに $\text{SO}_x$ と $\text{NO}_x$ 吸蔵材とから生成した硫酸塩あるいは亜硫酸塩は分解し難いので、 $\text{NO}_x$ 吸蔵材の $\text{NO}_x$ 吸蔵作用が回復できず耐久性が損なわれるという不具合もあった。

【0009】そこで本願出願人は、TiとZrの複合酸化物よりなる担体に $\text{NO}_x$ 吸蔵材と触媒貴金属とを担持した排ガス浄化用触媒を提案している（特願平7-4396号、本願出願時未公開）。この排ガス浄化用触媒によれば、TiとZrの複合酸化物はアルミナに比べて硫酸イオンや亜硫酸イオンが吸着しにくく、かつ吸着して硫酸塩となったとしてもその硫酸塩が分解しやすい性質をもつことや、TiとZrの複合安定化によりそれぞれを単独で用いた場合と比較して耐熱性や酸性度が向上するという効果をもち、触媒性能の向上と硫黄被毒の防止の両立に効果的である。

【0010】ところがさらなる研究の結果、TiとZrの複合酸化物よりなる担体を用いた排ガス浄化用触媒では、高温下で用いられた場合に熱劣化が大きく、高温耐久後の $\text{NO}_x$ 浄化率が十分でないことが明らかとなった。そこで本願出願人は、Ti-Zr-Al複合酸化物からなる触媒担体に $\text{NO}_x$ 吸蔵材と触媒貴金属とを担持させた排ガス浄化用触媒を提案している（特願平7-179055号、本願出願時未公開）。この排ガス浄化用触媒によれば、アルミナの存在により耐熱性が向上する。また、チタニア（ $\text{TiO}_2$ ）やジルコニア（ $\text{ZrO}_2$ ）は、アルミナに比べて硫酸イオンや亜硫酸イオンが吸着しにくい。したがって、担持されている $\text{NO}_x$ 吸蔵材と硫酸イオンや亜硫酸イオンが接触する確率が低下し、 $\text{SO}_x$ と $\text{NO}_x$ 吸蔵材とが反応して硫酸塩あるいは亜硫酸塩を生成するのが防止されるので、その硫酸塩あるいは亜硫酸塩により $\text{NO}_x$ 吸蔵材の $\text{NO}_x$ 吸蔵作用が損なわれるのが防止され、耐久性が向上する。

【0011】また複合酸化物担体とすることにより、複合安定化の効果が得られTi-Zrの2成分系と比較して耐熱性が格段に向上するとともに、吸着した硫酸イオンや亜硫酸イオンにより生成した硫酸塩は低温で容易に分解する。したがって $\text{NO}_x$ 吸蔵材と $\text{NO}_x$ とが接触する確率が増大する。これにより $\text{NO}_x$ 浄化能が向上する。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】ところで近年のエンジンの高性能化及び高速道路網の普及などにより、自動車

の排ガス温度の上昇が大きい。ところがアルミナと $\text{ZrO}_2$ を含む複合酸化物からなる触媒担体を用いた上記排ガス浄化用触媒であっても、高温下例えば $900^\circ\text{C}$ 以上で使用すると $\text{ZrO}_2$ 部分の表面積が著しく低下し、それに伴って担持されている触媒貴金属や $\text{NO}_x$ 吸蔵材にシタリングが生じたり、あるいは固相反応が生じるため、触媒性能が低下するという不具合があることが明らかとなった。

【0013】本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、 $\text{NO}_x$ の浄化性能を高く維持しつつ硫黄被毒を防止するとともに、高温下における触媒貴金属及び $\text{NO}_x$ 吸蔵材のシタリング及び固相反応を防止することを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決する請求項1に記載の触媒担体の特徴は、排ガス浄化用触媒に用いられる触媒担体であって、アルミナ粒子と、アルミナ粒子表面を被覆するジルコニア層とからなることにある。また請求項2に記載の触媒担体の特徴は、排ガス浄化用触媒に用いられる触媒担体であって、（1）沈殿担持法、含浸担持法及び噴霧担持法の少なくとも一方法にてアルミナ上にジルコニウムを担持後 $700^\circ\text{C}$ 以上で酸化性雰囲気中にて焼成する方法、（2）噴霧担持法にてアルミナ上にジルコニウムを担持する際の焼成温度を $700^\circ\text{C}$ 以上とする方法、（3）アルコキシドを用いたゾルゲル法にてアルミナ上にジルコニウムを担持する方法、から選ばれる方法により調製されてなることにある。

【0015】請求項1に記載の触媒担体を用いた請求項3に記載の排ガス浄化用触媒の特徴は、酸素過剰の雰囲気下で排ガス中の窒素酸化物（ $\text{NO}_x$ ）、一酸化炭素（CO）及び炭化水素（HC）を浄化する排ガス浄化用触媒であって、アルミナ粒子と、アルミナ粒子表面を被覆するジルコニア層とからなる触媒担体に、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類元素から選ばれる $\text{NO}_x$ 吸蔵材と触媒貴金属とを担持してなることにある。

【0016】請求項2に記載の触媒担体を用いた請求項4に記載の排ガス浄化用触媒の特徴は、酸素過剰の雰囲気下で排ガス中の窒素酸化物（ $\text{NO}_x$ ）、一酸化炭素（CO）及び炭化水素（HC）を浄化する排ガス浄化用触媒であって、（1）沈殿担持法、含浸担持法及び噴霧担持法の少なくとも一方法にてアルミナ上にジルコニウムを担持後 $700^\circ\text{C}$ 以上で酸化性雰囲気中にて焼成する方法、（2）噴霧担持法にてアルミナ上にジルコニウムを担持する際の焼成温度を $700^\circ\text{C}$ 以上とする方法、（3）アルコキシドを用いたゾルゲル法にてアルミナ上にジルコニウムを担持する方法、から選ばれる方法により調製されてなる触媒担体に、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類元素から選ばれる $\text{NO}_x$ 吸蔵材と触媒貴金属とを担持してなることにある。

## 【0017】

【発明の実施の形態】本発明の触媒担体では、ジルコニア層がアルミナ粒子の表面を被覆した構造となっている。そしてジルコニアは、アルカリ金属及びアルカリ土類金属との反応性がアルミナに比較して低いことがわかっている。そのため、高温熱劣化の要因であるNO<sub>x</sub>吸蔵材とアルミナとの間の固相反応がジルコニア層の存在により抑制され、NO<sub>x</sub>吸蔵材の失活を防止することができる。

【0018】またジルコニアはアルミナ粒子の表面を被覆したジルコニア層として存在しているため、ジルコニア粒子あるいはアルミナとの複合酸化物として存在している場合に比べてジルコニア部分の比表面積が元々低くなっている。したがって高温におけるジルコニア部分の比表面積の低下度合いが僅かとなるため、触媒全体の比表面積の低下が抑制されることにより、触媒貴金属やNO<sub>x</sub>吸蔵材のシンタリングが抑制され耐久性に優れている。

【0019】さらに本発明の排ガス浄化用触媒では、ジルコニアはアルミナに比べて硫酸イオンや亜硫酸イオンが吸着しにくい。したがって、担持されているNO<sub>x</sub>吸蔵材と硫酸イオンや亜硫酸イオンが接触する確率が低下し、SO<sub>x</sub>とNO<sub>x</sub>吸蔵材とが反応して硫酸塩あるいは亜硫酸塩を生成するのが防止されるので、その硫酸塩あるいは亜硫酸塩によりNO<sub>x</sub>吸蔵材のNO<sub>x</sub>吸蔵作用が損なわれるのが防止され、耐久性が向上する。

【0020】触媒担体を構成するZrとAlの比率は特に制限されないが、ZrのAlに対するモル比を1/9～9/1の範囲とするのがよい。Zrがこの範囲より多いと高温時の比表面積の低下が大きく、Alがこの範囲より多いとNO<sub>x</sub>吸蔵材とアルミナとの固相反応が進行しやすくなる。なお、アルミナ上にジルコニア層を形成する方法としては、(1)沈殿担持法、含浸担持法及び噴霧担持法の少なくとも一方法にてアルミナ上にジルコニウムを担持後700℃以上で酸化性雰囲気中にて焼成する方法、(2)噴霧担持法にてアルミナ上にジルコニウムを担持する際の焼成温度を700℃以上とする方法、(3)アルコキシドを用いたゾルゲル法にてアルミナ上にジルコニウムを担持する方法がある。

【0021】上記(1)及び(2)の方法においては、 $\gamma$ -アルミナの $\alpha$ 化を防止するために、焼成温度又は燃焼温度を1000℃以下とするのが好ましい。この焼成は一般に大気中で行うが、他の酸化性雰囲気中で行うこともできる。焼成時間は一般に3～5時間で充分である。なお、この焼成温度又は燃焼温度は、700℃以上とする必要がある。この温度が700℃未満では、ジルコニア層の形成が不十分となり所期の性能が得られない。

【0022】触媒担体は、コーゼライトやメタル担体を用いたモノリス担体基材あるいはペレット基材表面に

担持層として被覆形成することができる。また他の材料を用いることなく、触媒担体のみからモノリス構造あるいはペレット構造を形成してもよい。触媒担体に担持されるNO<sub>x</sub>吸蔵材としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類元素から選ばれる少なくとも一種が用いられる。アルカリ金属としてはリチウム、ナトリウム、カリウム、セシウムが挙げられる。また、アルカリ土類金属とは周期表2A族元素をいい、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムが挙げられる。また希土類元素としては、スカンジウム、イットリウム、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウムなどが例示される。

【0023】NO<sub>x</sub>吸蔵材の含有量は、触媒担体100gに対して0.05～1.0モルの範囲が望ましい。含有量が0.05モルより少ないとNO<sub>x</sub>吸蔵能力が小さくNO<sub>x</sub>浄化性能が低下し、1.0モルを超えて含有しても、NO<sub>x</sub>吸蔵能力が飽和すると同時にHCのエミッションが増加するなどの不具合が生じる。触媒貴金属としては、Pt、Rh及びPdの1種又は複数種を用いることができ、Ptが特に望ましい。その担持量は、いずれの貴金属でも、担体100gに対して0.1～20gが好ましく、0.5～10gが特に好ましい。触媒貴金属の担持量をこれ以上増加させても活性は向上せず、その有効利用が図れない。また触媒貴金属の担持量がこれより少ないと、実用上十分な活性が得られない。

【0024】なお、NO<sub>x</sub>吸蔵材及び触媒貴金属を触媒担体に担持させるには、その塩化物や硝酸塩等を用いて、含浸法、噴霧法、スラリー混合法などを利用して従来と同様に担持させることができる。

## 【0025】

【実施例】以下、実施例により具体的に説明する。

## (実施例1)

## (1)担体前駆体の調製工程

硝酸ジルコニル及びアルミナ粉末を、モル比でZr:Al=1:4となるように水中で攪拌混合して混合懸濁液とし、中和剤として必要量のアンモニア水を用いて、沈澱物を得た。この沈澱物を洗浄し、80℃で乾燥し大気中において500℃で5時間焼成して、担体前駆体粉末を調製した。

## (2)触媒担体の調製工程

上記で得られた担体前駆体粉末を、大気中において900℃で3時間焼成することにより、触媒担体粉末を調製した。

【0026】この焼成前の担体前駆体粉末と、焼成後の触媒担体粉末の走査型電子顕微鏡写真図を、図1及び図2にそれぞれ示す。なお、図1及び図2において、黒い部分はアルミナ粒子を、白い部分はジルコニア粒子をそれぞれ示している。図1及び図2より、焼成前にはアルミナ粒子とジルコニア粒子がそれぞれ散在しているが、焼成後にはアルミナ粒子の表面をジルコニアが被覆した

状態となって、アルミナ粒子の表面にジルコニア層が形成されていることが観察される。

### (3) 各成分の担持工程

この触媒担体粉末の所定量を、所定濃度のジニトロジアンミン白金水溶液中に浸漬し、5時間攪拌した後に蒸発乾固させ、大気中にて300℃で3時間焼成して白金(Pt)を担持させた。Ptの担持量は、触媒担体100gに対してPtが2gである。

【0027】次に、Ptが担持された触媒担体粉末を、所定濃度の酢酸バリウム水溶液中に浸漬し、5時間攪拌した後に蒸発乾固させ、大気中にて300℃で3時間焼成してNO<sub>x</sub>吸蔵材としてのバリウム(Ba)を担持させた。Baの担持量は、触媒担体100gに対してBaが0.3molである。最後に、PtとBaが担持された触媒粉末を水素気流中にて500℃で3時間処理し、実施例1の排ガス浄化用触媒粉末を調製した。

【0028】(実施例2) 所定量の硝酸ジルコニルとアルミナ粉末を、モル比でZr:Al=1:4となるように水中で攪拌混合して混合懸濁液とした。この混合懸濁液を火炎中に噴霧して600℃で焼成させ、噴霧法により担体前駆体粉末を調製した。この担体前駆体粉末を実施例1と同様に焼成して触媒担体粉末とし、同様にPtとBaを担持して実施例2の排ガス浄化用触媒粉末を調製した。

【0029】(実施例3) 所定量のアルミナ粉末を所定濃度の硝酸ジルコニル水溶液の所定量に浸漬し、5時間攪拌後蒸発乾固してZrを含浸担持した。ZrとAlのモル比はZr:Al=1:4である。その後大気中にて500℃で5時間焼成し、担体前駆体粉末を調製した。

【0030】この担体前駆体粉末を実施例1と同様に焼成して触媒担体粉末とし、同様にPtとBaを担持して実施例3の排ガス浄化用触媒粉末を調製した。

(実施例4) 所定量の硝酸ジルコニルとアルミナ粉末を、モル比でZr:Al=1:4となるように水中で攪拌混合して混合懸濁液とした。この混合懸濁液を火炎中に噴霧して900℃にて焼成させ、噴霧法により触媒担体粉末を調製した。

【0031】この触媒担体粉末を用い、実施例1と同様にPtとBaを担持して実施例4の排ガス浄化用触媒粉末を調製した。

(実施例5) 所定量のアルミナ粉末を2-プロパノール中に混合し、80℃で1時間攪拌した。これを80℃に維持して攪拌しながら、ジルコニウムn-ブトキシドを加え、80℃で2時間攪拌を続けた。そして室温まで冷却後、濾過・洗浄し、得られた粉末を乾燥後500℃で1時間焼成して触媒担体粉末を得た。

【0032】この触媒担体粉末を用い、実施例1と同様にPtとBaを担持して実施例5の排ガス浄化用触媒粉末を調製した。

(比較例1) 担体前駆体を大気中において900℃で3

時間焼成する(2)触媒担体の調製工程を行わなかったこと以外は実施例1と同様に、比較例1の排ガス浄化用触媒粉末を調製した。

【0033】(比較例2) 担体前駆体を大気中において900℃で3時間焼成する(2)触媒担体の調製工程を行わなかったこと以外は実施例2と同様に、比較例2の排ガス浄化用触媒粉末を調製した。

(比較例3) 担体前駆体を大気中において900℃で3時間焼成する(2)触媒担体の調製工程を行わなかったこと以外は実施例3と同様に、比較例3の排ガス浄化用触媒粉末を調製した。

【0034】(比較例4) 実施例1における(1)担体前駆体の調製工程を行わず、アルミナ粉末のみを担体に用いたこと以外は実施例1と同様に、比較例4の排ガス浄化用触媒粉末を調製した。

(比較例5) 実施例1における(1)担体前駆体の調製工程を行わずアルミナ粉末のみを担体に用いたこと、及び(2)触媒担体の調製工程を行わなかったこと以外は実施例1と同様に、比較例5の排ガス浄化用触媒粉末を調製した。

【0035】(比較例6) 実施例1における(1)担体前駆体の調製工程を行わずジルコニア(ZrO<sub>2</sub>)粉末のみを担体に用いたこと以外は実施例1と同様に、比較例6の排ガス浄化用触媒粉末を調製した。

(比較例7) 実施例1における(1)担体前駆体の調製工程を行わずジルコニア(ZrO<sub>2</sub>)粉末のみを担体に用いたこと、及び(2)触媒担体の調製工程を行わなかったこと以外は実施例1と同様に、比較例7の排ガス浄化用触媒粉末を調製した。

【0036】(比較例8) 実施例1における(1)担体前駆体の調製工程において、アルミナ粉末とジルコニア粉末を混合して、単独酸化物の混合物からなる担体前駆体粉末を調製したこと以外は実施例1と同様に、比較例8の排ガス浄化用触媒粉末を調製した。AlとZrのモル比は、Zr:Al=1:4である。

【0037】(試験・評価) 上記のそれぞれの排ガス浄化用触媒粉末について、初期と硫黄被毒耐久試験後及び高温耐久試験後のNO<sub>x</sub>浄化率をそれぞれ測定した。

#### (1) 初期NO<sub>x</sub>浄化率

常法によりそれぞれの排ガス浄化用触媒粉末からペレット化されたそれぞれの排ガス浄化用触媒0.5gを評価装置に配置し、表1に示すリーンのモデル排ガスとリッチ側のモデル排ガスを2分毎に交互に繰り返して流速2L/minで流し、過渡域におけるNO<sub>x</sub>の初期浄化率を測定した。入りガス温度は400℃である。結果を表4に示す。なお、NO<sub>x</sub>浄化率は、次式で定義される。

【0038】NO<sub>x</sub>浄化率(%) = 100 × (1 - 4分間の出口ガス中のNO<sub>x</sub>量 / 4分間の入りガス中のNO<sub>x</sub>量)

【0039】

【表1】

| モデルガス | O <sub>2</sub><br>% | NO<br>ppm | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub><br>ppm | CO<br>% | H <sub>2</sub><br>% | He |
|-------|---------------------|-----------|--------------------------------------|---------|---------------------|----|
| リーン側  | 7.86                | 570       | 1170                                 | 0.19    | 0.045               | 残部 |
| リッチ側  | 0.25                | 0         | 710                                  | 1.07    | 0.250               | 残部 |

(2) 硫黄被毒耐久試験後のNO<sub>x</sub> 浄化率

常法によりそれぞれの排ガス浄化用触媒粉末からペレット化されたそれぞれの排ガス浄化用触媒を耐久試験装置に配置し、表2に示すリーン側のモデル排ガスとリッチ側のモデル排ガスを、入りガス温度600℃でリーン…リッチを4分…1分で切り替えながら流し、触媒1g当

たり1時間15分行った。

【0040】その後、初期NO<sub>x</sub> 浄化率の測定と同様にして過渡域におけるNO<sub>x</sub> 浄化率を測定した。結果を表4に示す。

【0041】

【表2】

| 硫黄被毒用<br>モデルガス | O <sub>2</sub><br>% | NO<br>% | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub><br>ppm | CO<br>% | H <sub>2</sub><br>% | SO <sub>2</sub><br>ppm | H <sub>2</sub> O<br>% | N <sub>2</sub><br>% |
|----------------|---------------------|---------|--------------------------------------|---------|---------------------|------------------------|-----------------------|---------------------|
| リーン側           | 7.9                 | 0.14    | 640                                  | 0.078   | 0                   | 200                    | 3                     | 残部                  |
| リッチ側           | 0.16                | 0.15    | 650                                  | 0.70    | 0.20                | 200                    | 3                     | 残部                  |

(3) 高温耐久試験後のNO<sub>x</sub> 浄化率

常法によりそれぞれの排ガス浄化用触媒粉末からペレット化されたそれぞれの排ガス浄化用触媒を耐久試験装置に配置し、表3に示すリーン側のモデル排ガスとリッチ側のモデル排ガスを、入りガス温度900℃でリーン…リッチを1分…4分で切り替えながら5時間流した。

【0042】その後、初期NO<sub>x</sub> 浄化率の測定と同様にして過渡域におけるNO<sub>x</sub> 浄化率を測定した。結果を表4に示す。

【0043】

【表3】

| 高温耐久用<br>モデルガス | O <sub>2</sub><br>% | NO<br>% | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub><br>ppm | CO<br>% | H <sub>2</sub><br>% | SO <sub>2</sub><br>ppm | H <sub>2</sub> O<br>% | N <sub>2</sub><br>% |
|----------------|---------------------|---------|--------------------------------------|---------|---------------------|------------------------|-----------------------|---------------------|
| リーン側           | 7.9                 | 0.14    | 640                                  | 0.078   | 0                   | 0                      | 3                     | 残部                  |
| リッチ側           | 0.16                | 0.15    | 650                                  | 0.70    | 0.20                | 0                      | 3                     | 残部                  |

【0044】

【表4】



|       | 触媒担体<br>(モル比) |     | P t<br>(g) | B a<br>mol | 大気<br>中<br>900<br>℃<br>焼成 | NO <sub>x</sub> 浄化率 (%) |             |           |
|-------|---------------|-----|------------|------------|---------------------------|-------------------------|-------------|-----------|
|       | A l           | Z r |            |            |                           | 初期                      | 硫黄被毒<br>耐久後 | 高温<br>耐久後 |
| 実施例 1 | 0.8           | 0.2 | 2          | 0.3        | 有                         | 82                      | 42          | 60        |
| 実施例 2 | 0.8           | 0.2 | 2          | 0.3        | 有                         | 80                      | 40          | 61        |
| 実施例 3 | 0.8           | 0.2 | 2          | 0.3        | 有                         | 78                      | 41          | 57        |
| 実施例 4 | 0.8           | 0.2 | 2          | 0.3        | 無                         | 76                      | 40          | 59        |
| 実施例 5 | 0.8           | 0.2 | 2          | 0.3        | 無                         | 83                      | 41          | 57        |
| 比較例 1 | 0.8           | 0.2 | 2          | 0.3        | 無                         | 80                      | 40          | 48        |
| 比較例 2 | 0.8           | 0.2 | 2          | 0.3        | 無                         | 76                      | 38          | 46        |
| 比較例 3 | 0.8           | 0.2 | 2          | 0.3        | 無                         | 78                      | 41          | 49        |
| 比較例 4 | 1.0           | —   | 2          | 0.3        | 有                         | 68                      | 20          | 48        |
| 比較例 5 | 1.0           | —   | 2          | 0.3        | 無                         | 73                      | 21          | 50        |
| 比較例 6 | —             | 1.0 | 2          | 0.3        | 有                         | 51                      | 30          | 34        |
| 比較例 7 | —             | 1.0 | 2          | 0.3        | 無                         | 68                      | 38          | 43        |
| 比較例 8 | 0.8           | 0.2 | 2          | 0.3        | 有                         | 70                      | 36          | 44        |

表4より、比較例1～3の排ガス浄化用触媒は実施例1～5に比べて高温耐久後のNO<sub>x</sub> 浄化率が低く、高温耐久性において実施例1～5より劣っていることがわかる。すなわち実施例1～5のように大気中900℃で焼成した触媒担体、あるいはゾルゲル法で形成された触媒担体を用いることにより、高温耐久性が向上していることが明らかである。

【0045】また比較例4と比較例5とを比較すると、大気中900℃の焼成の有無による差が小さく、実施例1と比較例1との比較、及び比較例4と比較例5との比較より、ジルコニアを含まない場合には、担体の900℃焼成の効果が小さいことがわかる。つまり、このような焼成処理の効果は担体がジルコニアを含む場合に有効であり、ジルコニア層の形成によりジルコニア部分の比表面積が小さく触媒表面積の低下が抑制されるのと同時に、高温での固相反応が抑制されていると推定される。

【0046】さらに比較例6と比較例7とを比較する

と、同様に大気中900℃の焼成により初期活性及び耐久後の活性が低下している。そして実施例1と比較例1との比較、及び比較例6と比較例7との比較より、ジルコニアとアルミナが共存する場合に焼成処理の効果が発現することがわかる。そして実施例1と比較例8との比較により、アルミナ粒子表面にジルコニア層を形成した触媒担体を用いることで耐硫黄被毒性を含めた浄化性能が格段に向上し、単独酸化物どうしを混合した触媒担体では900℃で焼成しても高温耐久性及び硫黄被毒耐久性が向上しないことがわかる。

【0047】

【発明の効果】すなわち本発明の触媒担体によれば、ジルコニアがアルミナ粒子の表面を被覆しているため、表出するアルミナの表面割合が低い。また触媒として使用時において、ジルコニア部分の比表面積低下によってもたらされる触媒全体の比表面積低下度合いが小さい。

【0048】したがってこの触媒担体を用いた本発明の

排ガス浄化用触媒によれば、高温時における $\text{NO}_x$ 吸蔵材とアルミナとの固相反応及び触媒貴金属と $\text{NO}_x$ 吸蔵材のシンタリングが防止される。そしてジルコニアにより硫黄被毒が防止されるとともにアルミナの高い耐熱性が確保されるので、高い $\text{NO}_x$ 浄化性能を維持しつつ、硫黄被毒と高温熱劣化の二つの障害を克服することができ、耐久性にきわめて優れている。

【図1】

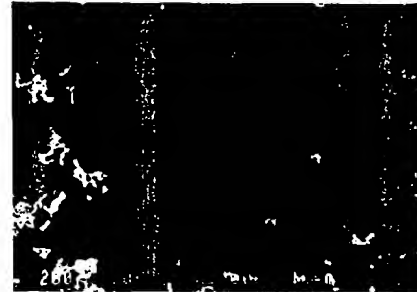


## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例において、900℃の焼成前の担体前駆体の断面の粒子構造を示す走査型顕微鏡写真図である。

【図2】本発明の一実施例において、900℃の焼成後の触媒担体の断面の粒子構造を示す走査型顕微鏡写真図である。

【図2】



## 【手続補正書】

【提出日】平成8年11月18日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】図面

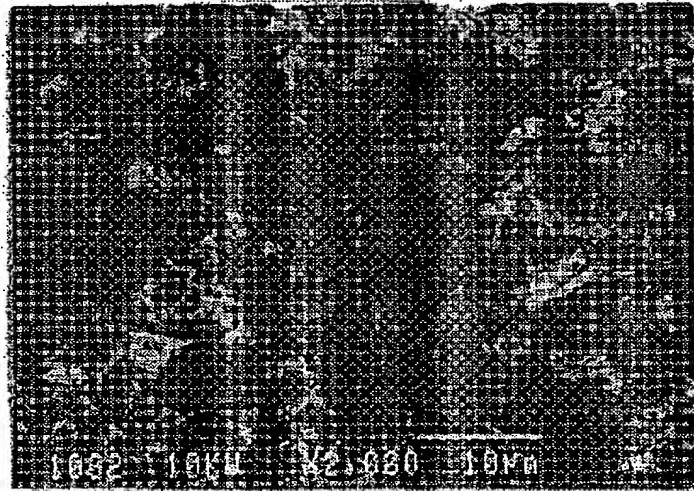
【補正対象項目名】図1

【補正方法】変更

【補正内容】

【図1】

## 図面代用写真



## 【手続補正2】

【補正対象書類名】図面

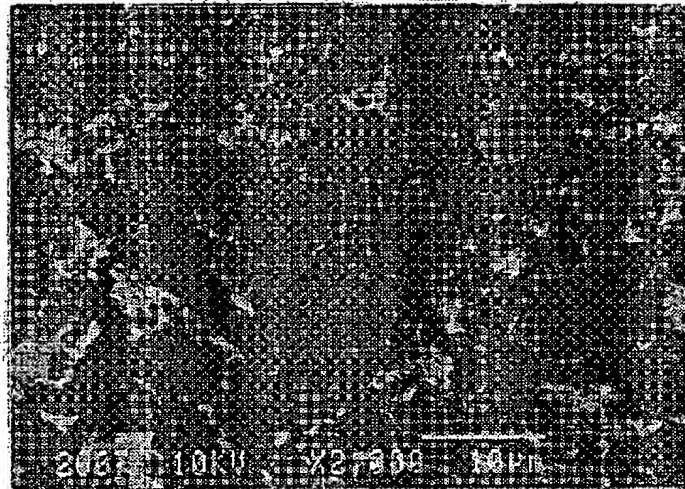
【補正対象項目名】図2

【補正方法】変更

【補正内容】

【図2】

図面代用写真




---

 フロントページの続き

|                          |      |        |            |        |
|--------------------------|------|--------|------------|--------|
| (51)Int.Cl. <sup>6</sup> | 識別記号 | 庁内整理番号 | FI         | 技術表示箇所 |
| B01J 23/66               |      |        | B01D 53/36 | ZAB    |
| 32/00                    |      |        |            | 102H   |
|                          |      |        |            | 102B   |
|                          |      |        |            | 104A   |
|                          |      |        | B01J 23/56 | 301Z   |

